DERWENT-ACC-NO: 1985-155460

DERWENT-WEEK: 198526

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prodn. of <u>steel</u> with good <u>sulphide stress</u> cracking resistance using <u>steel</u> contg. <u>carbon</u> silicon manganese <u>chromium, molybdenum</u> and/or <u>tungsten,</u> niobium, titanium and/or zirconium, aluminium etc.

INVENTOR: OTANI Y; TSUMURA T

PRIORITY-DATA: 1983JP-191753 (October 14, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

<u>JP</u> May 15, JA 60086209 1985 A

INT-CL-CURRENT:

 TYPE
 IPC
 DATE

 CIPS C21
 D
 8/00
 20060101

 CIPP C22
 C
 38/00
 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60086209 A BASIC-ABSTRACT:

Prodn. of <u>steel</u> having excellent <u>sulphide stress</u> cracking resistance and yield strength above 70 kgf/sq.mm, comprises using a steel consisting by wt. of  $\underline{C}$ 0.15-0.45%, Si below 0.80%, Mn 0.01-0.30%, <u>Cr</u> 0.20-1.50%, <u>Mo</u> and/or <u>W by Mo</u> +  $0.5 \ \underline{W} = 0.05 - 0.80\%$ , Nb 0.01 - 0.10%, Ti and/or Zr by Ti +  $0.5 \ Zr = 0.005 - 0.050\%$ , Al 0.01-0.10%, N by Ti + 0.5 Zr below 3.5N, additional at least one of (1) Cu 0.05-0.50% and V 0.01-0.10%, (2) Ca 0.001-0.030% and REM 0.001-0.050% and (3) B 0.0005-0.0050%, and balance Fe with impurities of P below 0.010%, S below 0.010% and others. The <u>steel</u> is primarily hot-worked in austenitised state, once cooled to finish the transformation, then secondarily hot-worked by retaining at or reheating to within the range of Ac3-(Ac1+200 deg.  $\underline{C}$ ), successively quenched directly from the austenite state, then repeated more than once either by (1) heating to Ac3-(Ac3+ 200 deg.  $\underline{C}$ ) and quenching or (2) tempering in the conditions of temperature below Acl point and A1=T(A2+log t). (T is rough tempering temp. (K) below Ac1, t is retention time), A2=22-4C-10 Nb(%) and A1 is no more than  $19.0 \times 10$  power 3 as temper parameter and heating to Ac3-(Ac3+200  $deg. \ \underline{C})$  followed by quenching and finally tempered at below Ac1 transformation point.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60086209 A EQUIVALENT-ABSTRACTS:

# ⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭60-86209

@Int Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和60年(1985)5月15日

C 21 D 8/00 // C 22 C 38/32

7047—4K 7147—4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

の発明の名称

耐硫化物割れ性の優れた鋼の製造方法

②特 願 昭58-191753

②出 顧 昭58(1983)10月14日

⑩発 明 者 津 村 隆

尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中

央技術研究所内

⑫発 明 者 大 谷 泰夫

尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中

央技術研究所内

勿出 願 人 砂代 理 人

住友金属工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

弁理士 富田 和夫 外1名

明 細

1. 発明の名称

耐硫化物割れ性の優れた鏑の製造方法

- 2. 特許請求の範囲
- (1) 重整割合で、

C: 0. 1 5 ~ 0. 4 5 %,

Si: 0.80%以下。

Mn: 0.01%以上0.30%未消,

Cr: 0.20~1.50%.

Mo及びWの1種又は2種:

Mo+ 1/2 W C O. O 5 ~ O. 8 O %,

Nb: 0.01~0.10%,

Ti及びZrの1種又は2種:

Ti+ 1/2 ZrT 0. 0 Q 5 ~ 0. 0 5 0 %,

At : 0. 0 1 ~ 0. 1 0 %

を含有するとともに、式、

Ti (96) + 1/2 Zr (96) < 3. 5 × N (96)

を満足し、必要により更に、

第1区分…

Cu: 0. 0 5 ~ 0. 5 0 %,

v: 0, 0 1 ~ 0. 1 0 %,

第2区分…

Ca: 0.001~0.030%,

希土類元素: 0.001~0.050%,

第 3 区 分 …

B: 0.0005~0.0050%,

のうちの1種以上をも含み、

Fe及び不可避不納物: 残り,

から成る成分組成で、かつ不純物中のP及びSの 含有量がそれぞれ、

P: 0.010%以下,

s:0.010%以下,

である鋼を、オーステナイト化されている状態で 第1次熱間加工した後、一旦冷却して変態を完了 させ、その後 Acs変態点~[Acs変態点+200 **で〕の温度域に再加熱して第2次熱間加工を行い、** 続いてオーステナイト状態からそのまま直接焼入

特開昭60-86209(2)

れし、久いで、これをAcs変態点~(Acs変態点 +200℃〕の温度域に加熱してから焼入れする 処理を更に1回以上繰り返し、その後 Ac1変態点 以下の腐废で焼戻し処理するととを特徴とする耐 硫化物割れ性の優れた鋼の製造方法。

### (2) 重量割合で、

C: 0.1.5~0.45%,

Si; 0.80%以下,

Mn: 0.01%以上0.30%未満,

Cr: 0.20~1.50%.

Mo及びWの1種又は2種:

Mo + 1/2 W ℃ 0. 0 5 ~ 0. 8 0 %.

Nb: 0.01 ~ 0.10 %.

Ti 及び Zrの 1 種又は 2 種:

Ti+1/22r 7 0. 0 0 5 ~ 0. 0 5 0 %,

Me: 0. 0 1 ~ 0. 1 0 %

を含有するとともに、式、

Ti(5) + 1/2 Zr(5) < 3.5 × N(9)

を満足し、必要により更に、

第1区分…

希士類元素: 0.001~0.050%,

Ca: 0. 0 0 1  $\sim$  0. 0 3 0 %,

Cu: 0.05~0.50%,

 $v : 0.01 \sim 0.10\%$ 

第3区分…

簱 2 区 分 ...

B: 0.0005~0.0050%,

のうちの1種以上をも含み、

Fe及び不可避不純物: 残り,

から成る成分組成で、かつ不純物中のP及びSの 含有量がそれぞれ、

P: 0.010%以下,

5:0.010%以下,

である鋼を、オーステナイト化されている状態で 第1次熱間加工した後、一旦冷却して変態を完了 させ、その後Acs変態点~[Acs変態点+200 で〕の温度域に再加熱して第2次熱間加工を行い、 続いてオーステナイト状態からそのまま直接焼入 れし、次いで、Acj変態点以下の温度で、かつ、

 $A_1 = T \quad (A_2 + \log t)$ 

但し、T:ラフテンパー温度(°K)で、Acı 変態点以下の温度、

t :保持時間(hr)、

 $A_2 = 22 - 4 \times C(5) - 10 \times Nb(5)$ 

なる式で計算される焼戻しパラメータA1の値が  $A_1 \leq 1 9.0 \times 1 0^3$ 

を満足するように設定した鑑戻しと、Acs変態点 ~ [ Acs変態点+200℃]の温度域に加熱して から焼入れする処理とをとの顧序で1回以上繰り 返して行い、その後更にAci変態点以下の温度で 焼戻し処理することを特徴とする耐硫化物割れ性 の優れた鱗の製造方法。

# 3. 発明の詳細な説明

この発明は、耐硫化物割れ性の優れた鋼の製造 方法、特に降伏強さ:70 kgr/mi 以上の高強度を 有するとともに、湿潤硫化水素環境において優れ た耐磁化物割れ性を発揮し、油井やガス井で使用 される構造部材、例えば油井質やラインパイプ、 更には油井・ガス井の周囲に使用される装置用部

材として用いるのに好適な油井用鋼をコスト安く 製造する方法に関するものである。

近年における新油田成いは新ガス田開発の目立 つた特徴として、従来は放置されていたような、 深層にして、しかも油やガスが硫化水素 (H2S) で汚染された所謂サワー環境下にあるものにまで 開発の目が向けられるようになつたことをあげる ととができる。

従つて、石油及び天然ガスの生産分野において は、近年、土圧(地層の圧力)やガス圧、或いは 鋼材の自重による引張り荷重に耐えるとともに、 サワー環境で使用しても十分に所望性能を発揮す るととろの、高強度にして硫化物割れ(以下、 SSCCと称す)にも強い抵抗力を備えた鋼に対 する要單が一段と大きくなつている。

鋼の耐SSCC性を向上させる手段については 1950年決種々の検討が加えられてきているが、 現在では、例えばNACE Standard MR - 01 -75 (1977 Revision) 欠示された硬度(強 度)の上限以下に鋼の強度を抑えることがSBCC

防止に最も有効であるとされており、これに基づく L-80 [降伏強さの下限が80000 ps1 (55.2 kg1/ml)]がAPI規格に加えられて需要者の要望に応えてきた。

ところが、上述のような酸性深井戸においては、油井管として強度を抑えたものを用いるとその必要の厚を必然的に厚くせざるを得ず、経済性及び作業性の点で著しい不利を招くようになるという問題があつたのである。このようなことから、前配L-80よりも更に強度が高く、かつ耐 SSCC 性に優れた鋼材が切望されるようになつてきており、特に母近では、降伏強さの下限が90000 psj (633 kgr/ml)を越す高強度油井管に対する要認も大きくなつている。

従来、このような高強度、高耐SSCC性に対する要求に対しては、焼入れ・焼戻し処理によって形成された均一な焼戻しマルテンサイト組織を有するAISI4130系鋼を使用したり、或いは鋼の水器吸収を防止するためのCo添加を実施したりすることが試みられてきたが、それでも、

「意味し、単位は「ps.i」で表示される」を満足すれば割れの発生が無いとされているけれども、従来の低コスト型低合金高強度鋼にはこのような厳しい基準を満足するものがなかつたのである。

なお、シエルタイプ試験法とは、第1図に示されるように長さ方向の中央部にキリ孔を設けた試験片1に、第2図に示すような3点支持曲げにてその中央部に応力を付加しながら腐食液中に浸し、割れ率が50多となる見掛けの応力を測定して、これをSc 値とするものである。第2図にて符号2で示されるものは直径:4㎜のガラス丸棒、符号3で示されるものは荷重(応力)を付加するためのポルトである。

また、こうした材料自身の改良のほか、鋼材を コーティングしたり、腐食環境中にインヒピター を注入する等の方法も試みられているが、いずれ も十分な効果を期待できるものではなかつた。

本発明者等は、上述のような観点から、 Sc 値が、式、

O AISI 4130系鋼では、依然として十分 に満足できる耐食性を実現できない、

O Co添加鋼では、Coの水素吸収防止効果を効かせるためにはMoとの複合添加を避ける必要があり、従つてC,Cr又はV等の強化元素を多量に添加して鋼の強化を図らねばならず、靱性劣化を招くこととなるほか、十分な水素吸収防止効果を発揮せしめるためには高価なCo元素を1を(以下、成分割合は重量をで示す)をはるかに越える量で添加する必要があるので、鋼材製造コストが大幅に上昇する、

という問題を避けることができなかつた。

ところで、耐 S S C C 性の確認方法としては、 H<sub>2</sub>Sを飽和させた 0.5 % C H<sub>3</sub>C O O H 水溶液から成 る腐食液中で行うシェルタイプ試験法が、多数の 現場実績との対比による研究の積み重ねの結果開 発されており、この試験によつて測定されるS S C C 限界応力値(Sc 値)が、式、

Sc ≥ (SMYS/0.75)×10<sup>-6</sup> (但し、SMYSは「規格最小降伏強さ」を

Sc ≥ (SMYS/0.75)×10<sup>-4</sup>
を満たすとともに、降伏強さが70 kgs/mi 以上の高強度を有し、サワー環境下で使用される油井管としても十分に満足できる性能を持つ低コスト鋼材を実現すべく研究を行つた結果、以下(a)~(n)に示されるような知見を得るに至つたのである。即も

- (a) 削述したような所定の Sc 値を満たし、かつ降伏強さ:70 kgf / mi 以上の高強度を実現するには、鍋材組織を極微細な競戻し低温変態組織、即ち、極微細蟯戻しマルテンサイトと極微細焼戻し低温ペイナイトとの混合組織とするのが有効であること、

- (c) 鋼材組織の結晶粒数細化のためには、誘導加熱法等の急速加熱手段を用いて1回以上の総入れを施すのが有効であるとの報告はあるが、鋼を特定の成分組成に構成すれば、熱間加工の後で直接焼入れを行い、次いでAcs変態点以上オーステナイト結晶粒入れる処理を1回以上繰り返すことで、流入れ処理の加熱速度が例えて気炉加熱で、は、1000年間を1000年間を1000年間を1000年間を1000年間を1000年間を1000年間を1000年間を1000年間に1000年間に1000年間に1000年間に1000年間に100年間に1000
- (d) 上述のように、直接焼入れと、ゆつくりとした加熱速度での1回以上の焼入れとによつて鍋の細粒化を尖現するには、鍋の組成を、特に0.15 多以上のC成分と0.01 多以上のNb放分とを同時に含有するものとし、かつ該鍋の直接焼入れに先立つて尖値する熱間加工を2 段階に分け、オーステナイト域で先ず第1次の熱間加工を行い、その後変態を完了させ、次いで細粒オーステナイト域(オーステナイト地が粗大化しない温度領域:即

ち、Acs 変態点~ (Acs 変態点 + 200℃)の温度域)に再加熱して第2次の熱間加工を行い、この第2次熱間加工後にオーステナイト状態から直接焼入れするのが効果的であること、

(e) オーステナイト結晶粒を細粒とするためには、Tiや2rで固定されないNを残す必要があり、それ故、Ti及び2rの添加量が、式、

Ti 例 + 1/2 Zr 例 < 3.5 × N 例 を満足するように調整する必要のあること、

- (f) 更化、 鋼中の不可避不純物であるP及びSの含有量を特定値以下に抑え、かつ(Si+Mn)量、特にMn含有量をも特定値以下に制限すると、その耐SSC C性が一層向上するとと、
- (8) 鋼中に、Cu及びVの1種以上を更に含有せしめると、鋼の耐SSCC性及び強度が一段と向上し、またCa及び希土類元素の1種以上を添加含有せしめても、鋼中の介在物が球状化されるとともに鋼の滑浄化がなされて耐SSCC性の改善がなされること。また、微量のBを添加含有せしめても、鋼の強度、耐SSCC性及び靱性がより改

磐されること、

(h) 直接焼入れ処理後及び繰り返し燃入れ処理後のいずれか、或いはいずれもの処理の後、次の焼入れに際しての加熱の前に、罹き割れ等を防止する目的で焼戻し処理(以降、本処理をラフテンバーと称す)を行うと熱処理作業の安定化を図るととができるが、この場合、得られる鋼の結晶粒を細粒とするためには、ラフテンバー条件として、A1 = T(A2+ log t)

但し、T:ラフテンバー温度(\*к)で、Аст 変態点以下の温度、

t : 保持時間 ( br )、

 $A_2 = 22 - 4 \times C(\%) - 10 \times Nb(\%)$ 

なる式で計算される焼戻しパラメータA1の値が A1≤190×10<sup>5</sup>

を満足するような条件を選ぶ必要があること。 この発明は、上記知見に基づいてなされたもの であり、

C: 0.15~0.45%, Si: 0.80%以下,

Mn: 0.01%以上0.30%未满,

Cr: 0. 2 0 ~ 1. 5 0 %,

Mo及びWの1 極欠は2種: Mo+1/2 Wで0.05 ~ 0.80%,

No: 0.01 ~ 0.10 %,

Ti及び2rの1 種又は2種: Ti+1/2 Zrで 0.005 ~ 0.050%,

At: 0.01~0.10%

を含有するとともに、式、

Ti(9) + 1/2 Zr(9) < 3.5 × N(9)

を満足し、必要により更に、

第1区分…

Cu: 0. 0 5 ~ 0. 5 0 %,

v: 0.01~0.10%,

第2区分…

Ca: 0.001~0.030%,

希土類元繁: 0.001~0.050%,

第3区分…

B: 0.0005~0.0050%,

のうちの1種以上をも含み、

Fe及び不可避不純物:残り、

から成る成分組成で、かつ不純物中のP及びSの含有量がそれぞれ、

 $A_1 = T (A_2 + \log t)$ 

但し、T: ラフテンパー温度(K)で、Ac1 変態点以下の温度、 t: 保持時間 (hr)、

A2 = 22 - 4 × C (5) - 1 0 × Nb (5)

なる式で計算される幾戻しバラメータA<sub>1</sub>の値が A<sub>1</sub> ≤ 1 9.0 × 1 0 <sup>5</sup>

を満足するように設定したラフテンパーと、Acs

変態点~[Acs変態点+200℃]の温度域に加熱してから焼入れする処理とをこの順序で1回以上繰り返す処理を行い、その後更にAcs変態点以下の温度で焼戻し処理することによつて、耐SSCC性に優れ、かつ70kgt/mi以上の降伏強さを有する鍋を得る点に特徴を有するものである。

なお、との発明の方法において、第1次熱間加工後に一旦冷却して変態を完了させ、その後Acs 変態点以上に再加熱して第2次熱間加工を行う理由は、変態をくぐらせることによる組織の細粒化を狙うことにある。

そして、第2次熱間加工後に直接焼入れを行りのは、第2次熱間加工後大気冷却によつて室温まで冷却すると、次の焼入れ加熱の際の前組織がフェライトやパーライト、或いは高温ペイナイトといつた高温変態組織となり、こうした前組織では、次に焼入れ処理を施しても細粒化がなされないからである。

更に、との発明の方法において、ゆつくりとした加熱逃避での銃入れ処理を2回以上繰り返す場

合には、2回目以降のn回目の焼入れに際してのオーステナイト化加熱温度は、(n-1)回目の焼入れの際のオーステナイト化加熱温度以下であるのが好ましく、このようにすることによつて、鍋の組織は一層細粒でかつ整粒となり、耐SSCC性が改善されることとなる。

つまり、との発明は、

度で焼戻しすれば、該細粒組織は非常に微細な焼戻し低温変態組織となつて、十分な強度と優れた耐SSCC性とを兼備する鋼材が得られる。」との技術的事項を骨子としたものである。

もちろん、直接焼入れ後の焼入れに際して急速 加熱を採用すれば、より一層の細粒組織を得ることができるが、このような急速加熱を施さなくて も所望の細粒化は十分に達成することができるの である。

次に、との発明の方法にかいて、剣の化学成分組成、及び圧延・熱処理条件を前記の如くに数値限定した理由を説明する。

A. 鋼の化学成分組成

② C

C 成分は、 鋼の焼入れ性増加、 強度増加に加えて 細粒化のために必須の元素であるが、 その含有量が 0.15 多を下回ると強度低下及び焼入れ性劣化を来たし、 従つて所譲強度に対して低温での焼戻しを余儀なくされる上、 特に、 直接焼入れ処理 後の焼入れのための加熱速度がゆつくりとしたも

## 特開昭60-86209(6)

のである場合には繰り返し焼入れ処理を行つても 細粒化が達成できず、SSCC感受性が大となる。 一方、0.45%を越えてCを含有させると、焼入 れ時の焼割れ感受性が増大し、また靱性劣化をも 揺くことから、C含有量を0.15~C.45%と定めた。

#### (b) S1

Si成分は鋼の脱酸剤として有効な元素であるが、その含有量が O. B O 多を越えると靭性劣化を招くようになり、また S S C C 感受性を増大させるととともなるので、Si含有量は O. B O 多以下と定めた。

なお、耐SSCC性を一層向上させるためには、 P やS、或いはMnの低減とともに(Si+Mn)の値 を O. 1. 6 多未満とすることが好ましい。

### . © Mn

Mn成分には、PやSの粒界偏析を助長して高強度材の耐SSCC性を劣化させる作用があり、との作用はMn含有量:0.30多以上で顕著に現われる傾向にある。なお、高強度材においては、Pや

させる作用をも有しているが、WはMoに対して原子量が約2倍であり、効果の点ではMo含有量がWの半分で低度均等となるものである。そして、Mo+1/2Wの値が005%米満では前記作用に所望の効果が得られず、また、Mo+1/2Wで0.80%を越えてMo及びWの1種以上を含有させても前記効果が飽和してしまう上、Mo及びWは非常に高価な元素でもあることから、Mo及びWの1種又は2種の含有量を「Mo+1/2W」量で0.05~0.80%と定めた。

### ① Nb

Nb成分は、鋼の強度増加、燃戻し軟化抵抗の増大、耐SSCC性の向上に加えて、細粒化のために必須の元素であるが、その含有数が0.01%未満では、直接焼入れした後、特にゆつくりとした加熱速度であると1回以上の繰り返し焼入れ処理を行つても所望の細粒化が選成できず、一方0.10%を越えて含有させても前記効果が飽和してしまい、また観性の劣化をも招くことになるので、Nb含有量を0.01~010%と定めた。

Sの量をできるだけ低減し、かつ(Si+Mn)の値を 0.1 6 多未満と可能な限り低減することが S S C C を防止する上で有効であるが、Mn含有量を 0.0 1 多未満とすることは鋼の製造上極めて困難であり、コスト上昇を招くことから、Mn含有量を 0.0 1 多以上 0.3 0 多未満と定めた。

## @ Cr

Cr成分には、鋼の焼入れ性、強度、及び焼戻し 軟化抵抗性を増大させる作用があり、高強度化の ために極めて有効であるほか、SSCC抵抗性改 普作用もあるが、その含有量が0.20多未満では 前記作用に所望の効果を得ることができず、一方 1.50多な越えて含有させると靱性の劣化及び焼 別れ感受性の増大を来たすことから、Cr含有量を 0.20~1.50多と定めた。

#### ® Mo, 及びw

Mo及びW成分には、いずれも競入れ性、強度及び競戻し軟化抵抗性を増大させ、また靭性を改善するという均等な作用があり、更に焼戻し過程での不純物の粒界偏析を抑えて耐SSCC性を向上

## @ Ti,及びZr

Ti及び2rは、いずれも結晶粒の成長を抑えて強度を高めるのに有効な成分であり、またそれらには耐いるので、ではではで対して原子量が約2倍であり、効果の点ではTi含有量が2rの半分でほぼ均等となるものである。そして、Ti+1/22rの値が0.005 を未満では前記作用に所望の効果が得られず、他方Ti+1/22rの値で0.050多を越えてTi及び2rの1種以上を含有させると靱性の劣化を来たすようになることから、Ti及び2rの1種又は2種の含有量を〔Ti+1/22r]量で0.005~0.050多

また、「Ti例+1/22r例」の値が〔3.5×N例)の値以上であると、化学最齢的にTiと2rとでNが ほぼ固定されてしまつて所望の細粒組織を得ると とができなくなるので、

Ti 例 + 1/2 2r 例 < 3.5 × N 例 なる制限を設けた。

D Al

### 特開昭60~86209(プ)

A6 成分は、 今の脱酸の安定化、 均質化及び細粒化を図るために 添加するものであるが、 その含有量が 0.01 % 表満では前配作用に所望の効果が得られず、 他方 0.10 % を越えて含有させると脱酸効果は飽和してしまい、 また介在物増大による疵の 発生や物性の劣化をも招くことから、 A6 含有量を 0.01~01~05 と定めた。

#### ① Cu,及びV

これらの成分には、それぞれ鋼の強度及び耐 SSCC性を向上させる作用があるので、必要に 応じて1種以上添加含有させるのが有効であるが、 Cu含有量が0.05 多未満、そしてV含有量が0.01 多未満では前記作用に所望の効果を得ることがで きず、他方、Cuが0.50多を越えて含有されると 熟問加工性が劣化し、またVが0.10多を越えて 含有量を0.05~0.50多,V含有量を0.01~ 0.10多とそれぞれ定めた。

#### ① Ca,及び希土類元案

Ca及び希土類元素(REM)は、いずれも網中

介在物を球状化するとともに鋼を滑浄化してSSCC R 感受性を低減する作用があるので必要に応じて1種以上添加含有させるものであるが、いずれもその含有量が0001の表情では前記作用に所留の効果が得られず、他方、Caが00030多を、

着土類元素が0001の非金属介在物が増加して鋼の冷浄性が低下し、SSCC R 感受性をかえつて高るしたととなるので、Ca含有量を0001~00305人代表に変更を表現元素の高くないで、Ca含有量を0001~00300元代表に変更を表現元素の有量を0001~00505と

#### (n) B

B成分は微量の添加で焼入れ性を向上させ、強度、靱性、耐sscct性を改善する作用を有しているので、これらの特性をより向上させる必要がある場合に添加・含有せしめられるものであるが、その含有量が00055米減では前配作用に所望の効果を得ることができず、他方00050%を越えて含有させてもそれ以上の向上効果が認め

られず、 逆に 靱性劣化を招く場合も生ずることから、 B 含有量は 0.0005~0.005050 まと定めた。

## Ø P, 及びS

降伏強さが70kgt/mi を越える高強度鋼化おいては、鋼の靭性向上を図り、また耐SSCC性向上のためには、不純物であるP及びS畳を可及的に少なくするのが望ましいが、鋼の製造コストとのバランスを考慮して、P及びS含有畳の上限をそれぞれ00010%と定めた。

### B. 圧延、及び熟処理条件

どの発明は、以上のように構成された郷を溶製した後、厚板、形鋼、鋼管等に熱間で加工するが、 この際、オーステナイト粒を細粒化するために熱間加工工程を、第1次熱間加工と、その後一旦冷却して変態を完了させてから再度細粒オーステナイト域に加熱して行う第2次熱間加工との2段階に分けて行う。

そして、第 2 次熟間加工後、直ちにオーステナイト状態から適当な冷却媒体で直接競入れすると

欲細な低温変態組織が得られるのである。このととは、直接焼入れに際しての焼割れ感受性の低減に有効であるという a 次的効果をも生ずるが、その第1 義とするところは、電気炉加熱のようなゆつくりとした加熱速度であつたとしても、統いて細粒オーステナイト 域に加熱後焼入れる処理を1回以上行うのみで鏑の細粒化を達成できるような下地を作る点にある。

即ち、直接焼入れ処理後に行う焼入れに際しての前組織が微細な低温変態組織であれば、それもラスの崩れの小さい細粒組織であれば、次の焼入れによつて極めて微細な組織を得るととができるのである。従つて、直接焼入れて微細な低温変態組織が得られるように細粒オーステナイト域に再加熱して第2次熱間加工を施すととは、本発明方法の大きな特徴の1つである。

### ② 第2次熟問加工に先立つ再加熱温度

第2次熱間加工を施す際の温度がAcs変態点未 満であるとオーステナイト域での圧延ができず、 一方、「Acs変態点+200℃」を越えた温度で

特開昭60-86209(8)

あるとオーステナイト結晶粒が粗大化してしまい、いずれにしても、その後の処理によつて極微細な焼戻し低温変態組織を得ることができなくなることから、第2次熱間加工に先立つ再加熱温度をAcs変態点~[Acs変態点+2000]と定めた。

⑤ 直接焼入れの後に行う焼入れの際の加熱温 産

なお、前述したように、2回目以降の焼入れ時の加熱は、前回のそれの温度よりも低くすることが好ましく、これによつて一層の細粒かつ整粒組織が実現され、鋼材性能を向上することができる。

© ラフテンパーの条件

 $A_1 \le 1 9.0 \times 1.0^3$ 

を満足する値となるようにラフテンパーの条件を 限定した。

### ① 最終の態戻し処理温度

上述のような能入れ処理によつて得た微細な低温変態組織を、次にAc」変態点以下の温度で態戻し処理すると、鋼に所望の強度と耐SSCC性が付与されることとなる。即ち、Ac」変態点以下の温度で焼戻すことによつてはじめて、それぞれの用途に適した70kgt/耐以上の降伏強さと耐SSCC性の優れた鍋を得ることができるのである。

なお、焼戻し温度に格別な下限を設ける必要はないが、高温の焼戻し処理が、焼入れによつて生成したマルテンサイトや低温ベイナイトの内部応力を除去し、かつセメンタイトを球状化して鏑材性能の向上をもたらすことからみて、望ましくは650℃以上の温度で焼戻すのが良い。

この場合、焼戻し温度が Ac1変態点を越えると 鋼材強度が大幅に変動し、耐SSCC性も劣化す ることから、該温度を Ac1変態点以下と定めた。

次に、この発明を実施例によつて比較例と対比

しながら具体的に説明する。

実施例 1

まず、第1表に示す如き成分組成の鋼A~Yを 通常の方法によつて答製した。

次に、これらの鍋片を1200℃に均熱した後、第2表に示される条件にて熱間圧延及び熱処理を行つた。

このようにして得られた确板について、強度及び耐SSCC性を測定し、その結果も第2表に併せて示した。

なお、耐SSCC性については、前述したように、各類板から第1図に示したような試験片1を切り出し、第2図に示したような治具にて応力を付加しながら、液温:20Cの H2S を飽和させた0.5 多CH3 C O O B 溶液中に20日間浸漬して Sc 値を測定し、その値で示した。

また、第2表における比較法Aとは、1200 でに網片を均熱した後、第1次の熱間圧延で最終 製品の寸法に仕上げを行い、それを室温まで空冷 した後、焼入れ、焼戻し処理するものであり、本

GI4					1	<u></u>	:	<b>*</b>	ស	:	分			(血	霜	<b>%</b> )				Aca変	AC 3変	3.5 × N
甁		C	8 i	Mα	Cr	Мо	w	Ир	T1	Zr	A&	Сu	v	P	8	И	そ	Ø	1lb	点 娘 (2)	点 態 (3)	の値
	Α	0.32	0.29	0.26	1.05	0.48	_	0.029	0.014	-	0.052	-	_	0.005	0.001	0.004B				760	845	0.016B
Ì	8	0.29	0.32	0.26	0.98	0.45	0.16	0.028	-	0.025	0.059	0.21	-	0.004	0.002	0.0056				760	845	0.0196
本	C	0.27	0.45	0.23	0.95	0.50	_	0.033	0.018	-	0.041	-	0.05	0.007	0.002	0.0060		_		765	865	120.0
	D	0.40	0.32	0.25	0.29	0.62	0.22	0.026	0.015	-	0.054	0.18	0.04	0.007	0.002	0.0058		_		750	835	0.0203
発	E	0.29	0.14	0.28	0.97	0.48	-	0.015	_	0.041	0.046	-	1	0.006	0.001	0.0068	Calc			765	860	8 2 2 0.0
	F	0.28	0.34	0.23	0.90	0.51		0.031	0.010	0.016	0.048	_	-	0.004	0.002	0.0070	Ca:O	.003; : в : 0.	003	765	855	0.0245
咧	O	0.27	0.04	0.11	0.97	0.52	-	0.029	0.01B	_	0.052	-	-	0.002	0.001	0.0065	8:0.0	013		760	845	0.02275
	Н	0.26	0.23	0.19	0.60	-	0.77	0.033	0.020	~	0.020	0.22	1	0.006	\$00.0	0.0068	8:0.0	0012		755	850	0.0238
対	1	0.35	0.36	0.17	0.77	0.16	_	0,033	0.040	-	0.029	-	0.04	0.008	0.003	0.0119	8:0.0			760	830	0.04165
	J	0.27	0.05	0.10	1.10	0.51	-	0.028	_	0.032	0.048	-	·	0.003	0.002	0.0052	8:0.0 La+0	010,	.006	760	850	0.0182
象	к	0.28	0.30	0.25	0.98	0.50	-	0.043	÷	0.031	0.046	1	-	0.006	0.003	0.0055		009,	Ca: 0.00	765	B55	0.01925
	L	0.18	0.24	0.24	1.35	0.48	-	0.038	0.015	-	0.051	-	0.05	0.005	0.002	0.0054	B: 0.0	010,	Ca.:0.004	770	880	0.0189
黨	м	0.36	0.04	0.09	1.02	0.73	-	0.022	0.009	0.018	0.043	0.18	0.04	0.003	0.001	0.0060	Ca:	0.003		755	835	0.021
	N	0.30	0.39	0.28	0.54	0.26	-	0.071	0.014	-	0.054	0.21	-	0.005	0.003	0.0066	B: 0.0	013, e : 0.	Ca: 0.003 003	750	845	0.0231
	0	0.21	0.31	0.27	0.97	0.3B		0.015	0.015	-	0.037	0.22	0.05	0.004	0.002	0.0072	B:0.0	009,L	a+Ce:000	760	860	0.0252
	P	0.31	0.35	0.28	1.05	0.48	_	0.033	0.016	-	0.044	_	0.04	0.005	\$00.0	0.0054	8:0.0	0010.	Ca: 0.004	760	845	0.0189
	0	0.11	0.33	0.27	0.56	-	0.28	0.022	0.015	-	0.045		-	0.010	0.005	0.0085	8:0.	0017		755	870	0.02275
	R	0.27	1.05	0.28	0.95	0.25	_	0.018	0.016	Ι-	0.058	-	-	0.020	0.018	0.0056		_		780	885	0.0196
比	8	0.29	1.04	0.66*	0.48	0.46	_	0,023	0.020	_	0.022	-	-	0.009	0.006	0.0066	8:0.	0023		770	885	0.0231
	T	0.23	0.28	1.78*	0.69	-*	_*	0,018	*	*	0.039	_	-	0,009	0.007	0.0040	T			720	825	0.014
較	U	0.28	0.35	0.27	1.03	0.22		-*	¥	- ×	0.060	_	-	0.027	0.016	0.0048	8:0.	0019		760	850	0.0168
	v	0.27	0.32	0.33**	1.00	0:41	-	_ #	0.015	-	0.041	-	-	0.017	0.016	0.0052	T	-	•	760	855	0.0182
翗	w	0.23	0.65	0.74*	_*	0.19	1-	0.021	0.009	-	0.029	-	-	0.009	0.015	0.0060	8:0.	0017		750	860	0.0%1
	×	0.25	0.33	0.27	0.64	0.35	-	0.035	0.040	-	0.055	0.19	1=	0.009	0.005	0.0048	8:0.	0019		755	855	0.0168
l	Y	0.24	0.60	0.29	0.55	0.14	-	0.018	0.012	-	0.039	-	-	0.009	0.004	0.0045	8:0.	0014,	Ca: 0.09	760	860	0.01575

| 0.002 | - | 0.003 | - | - | 0.003 | 0.004 | 0.0045 | 8:0.0014, Ca. | (注1) 残部成分は、Fe及びその他の不可避不純物である。 (注2) ※印は、本発明の条件から外れていることを示す。 第 1 表

			本	発	93	方	法				比	蚁	汝	٨	
供	再加熱 前の温	再加熱	直接拠入れした温	総入す		焼戻し 盛 度	降 伏 強 さ	引張かさ	Sc 做	姚入さ		姚戻し 温 庇	降 伏強 さ	引 張 強	Sc 値
試鋼	度(0)	(0)	EE (C)	加熱温度 (C)	加熱速度 (で/砂)	(1)	(kgs:∕æå)	(kg1/ai)	(psi×10 <sup>-4</sup> )	加熱温度(口)	か熱速度(で/砂)	(4)	(kg1/mi)	(kg1/n4)	(psi×10 <sup>-4</sup>
Α	400	980	850	900	0. 9	720	74.2	80.0	18.0	900	0, 9	720	71.9	8 0. 4	13.5
B	460	1000	930		0.75	700	75.6	81.9	17.5			]			
С	250	950	860	920	0.9	710	75.2	80.4	1 7. 0	] -	-	-			
a	340	980		890	0.5	715	75.7	81.4	18.0	İ			<u> </u>		-
E	420	1020	890	1000	0.9		73.2	79.1	17.0	920	0.75	705	7 2, 1	8 0.9	1 3.0
P	180		850	900	0.25	710	74.9	80.0	17.5		_		-		
0	200	980		910		705	73.0	78.5	2 0. 0				<u>-</u> .		
н	320	1000	900	920	0.75	700	75.0	81.2	17.5	920	0.75	700	71.5	8 0. 9	1 3. 5
1	380	980	1		1	705	72,9	78.9	17.5	920	0.5	705	6 9. 9	79.7	1 3.0
J	320	950	870	900	0. 9	700	73.6	78.3	2 0. 0			1	_		
К	300	1000	890	1	0.75		75.9	81.9	17.5		i				
L	520	950	870	940	0.9	705	73.1	79.8	17.5	]	l			<u> </u>	<u> </u>
36	3.80	1000	930	920		]	77.5	83.3	19.0	_	-	1 -			-
N	270	950	870	910	0.75	~~~	74.0	79.7	17.5	]	]	1		<u> </u>	
0	350	1	900	930	7	700	72.8	78.0	17.0		1	Į.			
P	250	980	920	800	0.9	720	73.9	79.7	1 8. 0				1 -	<u> </u>	
0	300	1	B70	920	1	675	65.1	71.7	13.0	920	0.75	670	62.5	69.7	12.5
R	T		920		0.75	690	74.2	83, 6	9. 5	950	0.73	700	70.9	8 2.8	1 0.
s	250	1000	920	950		700	71.9	80.2	1 1.0		_	l _			
T	300	980	880	910	0.9	680	66.8	74.9	1 1. 0						
17	-	_		_	-	-		_	_	920	0.75	685	72.3	81.2	1 0.0
V	250	980	870	086	0.5	705	71.0	80.7	10.0	1 9 20	0.5	700	7 0. 8	<del></del>	
W		T -	_	-	· -	-				940		630	72.1	8 0. 4	B. 3
х			2 2 2		0.9	700	73.4	8 2. 9	1 3. 0	_	_	_			<del> </del>
Y	250	980	870	920	0.75	680	70.8	77.0	1 0. 5						
							ar.	2	表						

特開昭60-86209(10)

発明法とは、1200℃に均熱してオーステナイ ト城で第1次の熱間圧延を行つた後、一旦変態の 終了する温度以下に冷却し、その後細粒オーステ ナイト域に再加熱して第2次の熱間圧延を行い、 **散終寸法に仕上げ、その後オーステナイト状態か** ら直接焼入れし、更に焼入れ、焼戻し処理を行う ものである。

第2表に示される結果からは、本発明の方法に よれば、高強度にもかかわらず耐SSCC性に優 れた鋼材を安定して得られることが明白である。 爽施例 2

前配第1表中の本発明対象鋼Aを1250℃に **攻熱後、オーステナイト坡で第1次の熟問圧延を** 施し、それを第3表に示す種々の温度にまで冷却 した後、細粒オーステナイト娘である950℃に 法に仕上げ、続いてオーステナイト域である870 でから直接燃入れし、更に燃入れ・焼戻し処理を 行い、得られた鋼材の強度及び耐SSCC性を測 定した。なお、耐SSCC性は実施例1と同様の

試験条件にてSc値を求めて測定した。

第3表に示される結果からも、本発明の方法に よれば強度及び耐SSCC性の優れた鋼材を得ら れることが明らかであり、熱処理条件が本発明の 範囲から外れると耐SSCC性の劣つた鋼材しか 得られないことも明白である。

爽 施 例

前記第1表中の本発明対象鋼ドを1220℃に 均熱後、オーステナイト域で第1次の熟問圧延を 行い、続いて一旦450℃まで冷却して変態を終 了させてから、第4数に示すように980℃又は 1120℃に再加熱して第2次熱間圧延を行つて 最終製品寸法に仕上げ、次いで第4表に示す温度 から直接焼入れし、その後更に第1表に示す条件 にて焼入れ・焼戻し処理して強度及び耐sscc 惟を測定した。なお、耐SSCC性は実施例」と 同様の試験条件にてSc値を求めて測定した。

このようにして得られた結果を、第4表に併せ て示した。

第4数に示される結果からも、本発明方法によ

#0 av	_	供	再加熱的 の温度 (C)	再加熱		終入才	九柴件	郷戻し	降伏強さ	引張強さ	8c 値
試験者	*5	鮮鄉				加熱温度 (C)	加熱速度 (C/秒)	温度	(kg1/ml)		(psi×10 <sup>-4</sup> )
比較法	_1		720%						71.6	<del></del>	<del></del>
本発明法	2					920				7 9. 9	1 3. 5
			550	950	870		0,75		74.8	8 0. 1	1 6. 0
比較法	3					1100*		725	68.9	7 8. 7	11,5
本発明法	4	A	420			920			74,5	7 9. 9	
七 校 法	5		4.20			1100*		1.23			17.5
本発明法	<del>-</del>					1100%			68,5	78.6	12.0
	6		270		*	1000	0. 5		7 3, 9	7 9. 7	10,0
七枚法	7					1100*			68,2	77.9	11.0

「直接糖入れした認定」の欄に「一」を付したものは、圧延後室温まで空冷したものである。 ※印は、本発明の条件から外れていることを示す。 (注1)

ä

武 験 番 号	供試	再加熱的	再加料	直接焼入れ	级入力	条件	焼戻し	降伏強さ	引張強さ	Sc 値	
N 90 16 75	鋼	の温度(た)	個 度 (C)	した <b></b> 歴 (C)	加熱温度 (C)	加熱速度 (C/砂)	強度(な	(kgr/ml)	(kgr/ad)	(psi×10 <sup>-4</sup> )	
比 彼 法 8			1120**	900	920	0. 6	725	71.4	7 9, 8	13.0	
9	ĸ	450		≈50*			720	6 9. 6	7 8. 0	12.0	
本発明法 10 比 敏 法 11			980	900			725	71.8	7 6. 8	18.0	
比 敏 法 11				250*			720	6 9, 9	7 8. 3	1 3.5	

(注) ※印は、本発明の条件から外れているととを示す。

試験番	号	供試網	再加熱前 の温度 (ロ)	再加熱 温 度 (C)	直接燃入 れした温度 (C)	第 1 加熱强度 (C)	入 回 目 加熱速度 (で/秒)	れ 条 第 2 加熱温度 (C)	件回目加熱速度 (で/秒)	温度	降伏強さ (kg1 /mi)	引服強さ (kg1/mポ)	Sc Mi
	12					920	0.75	-	1	720	73.5	7 9, 4	1 7. 5
PM 610 3+-	13				930	930	0. 5	900	0.75	725	74.0	8 0. 0	18.0
本発明法	14					940	5, 0				74.2	7 9.8	1 8. 0
	15	С	370	1000	900	920	0, 2 5	1000	0.75	720	73.2	7 9. 2	17.5
	16				930	1100*	0.75	-	-		71.9	81.3	1 2: 0
比較法	17				900	920	0.25	1100*		710	72.0	8 1, 5	1 1. 5
	18					1100*	0.75	920	0.75	715	72,7	8 1. 8	1 3. 0

(注) \*印は、本発明の条件から外れていることを示す。

4 5

		供	<b>5</b> :	フテンバ	一条件	ラフテン の焼入れ		焼戻し	降伏強さ	引張強さ	Sc 値
試験番号		試網	加熱温度 (C)	保持時間 (hr)	A1の値	加熱温度 (C)	加熱速度 (で/秒)	温度(口)	(kg1/mi)	(kg1/mi)	(psi×10 <sup>-1</sup> )
	21		515	0.75	160×10°				7 4. 3	8 0. 2	1 7. 5
本発明法	22	1	580		17.4×10"				7 4. 9	8 0. 8	1 6. 5
	23	P	640	1	18.7×10"	900	0.75	720	7 5. 1	8 1. 4	1 7. 0
Un mir No	24	]	685	0.75	19.5×10 <sup>8</sup>		1		7 2. 9	8 0, 8	1 3, 5
比較法	25	1	725	1.5	20.6×10"*			1	7 2. 3	8 0. 5	1 3, 0

(注1) A<sub>1</sub> = T (20.43 + kg t) (注2) ※は、本発明の条件から外れていることを示す。

tr.

れは、強度及び耐SSCC性の優れた鋼材を得ら れるととが明白である。

### 奖施例 4

前記第1表中の本発明対象鋼Cを1230℃に 均熱後、オーステナイト域で第1次の熱間圧延を・ 行い、続いて一旦370でまで冷却して変態を終 了させてから、1000℃に再加熱して第2次熟 間圧延を行つて最終製品寸法に仕上げ、次いで第 5表に示す温度から直接触入れし、その後更に第 5 表に示す条件にて焼入れ・焼戻し処理して、強 度及び耐SSCC性を測定し、その結果を第5表 に併せて示した。なお、耐SSСС性は実施例1 と同様の試験条件にてSc値を求めて測定した。

第5 表に示される結果からも、本発明の方法に よつて強度及び耐SSCC性の優れた鋼材を得ら れることが明白である。

### 実施例 5

前記第1表中の本発明対象頻Cを1220でに 均熱した後、第6表に示した処理条件にて板材を 製造し、得られた板材についてオーステナイト粒 度番号(ASTM K)を測定した。

試験番	試験番号		処 理条件	オーステナイト粒度番号 (ASTM - M。)					
比較法	19	C	@*	, 8. 9					
本発明法	<b>発明法 20</b>		(B)	1 0. 4					

(注) ※印は、本発明の条件から外れてい るととを示す。

6 表

なお、第6表における処理条件は、それぞれ、

A オーステナイト域での第1次の熱間圧延で 最終製品の寸法に仕上げ、それを室温まで空冷し、 その後920℃に0.75℃/秒の加熱速度で加熱 して焼入れ処理を行う、

В オーステナイト域で第1次の熱間圧延を行 つてから室温まで空冷し、更にそれを950℃に 再加熱して第2次熱間圧延を行い、最終製品寸法 にまで仕上げ、続いて87○℃から直接焼入れを 行い、更に920℃に0.75℃/秒の加熱速度で 加热して焼入れ処理を行う、

特開昭60-86209(12)

というものであつた。

第5表に示される結果からも、本発明の条件を 満たす処理によつて細粒組織の得られることが明 らかである。

実施例 6

前記部1表中の本発明対象網Pを1200℃に 均然した後、オーステナイト域で第1次の熱間圧 延を行い、続いて一旦400℃まで冷却してからを を終了させ、その後950℃に再加熱してからを 2次熱間圧延を行つて最終製品寸法に仕上げた。 そして、引続いて870℃から直接焼入れを行い、 続いて第7表に示す条件にてラフテンパー処理を 実施してから、焼入れ・焼戻し処理を施した。

このようにして得られた製品の強度及び耐SSСС性を測定し、その結果を第7表に併記した。なお、耐SSСС性は実施例1と同様の試験条件にてSc値を求めて測定した。

第7表に示される結果からは、直接焼入れの後に行う焼入れ処理に際して、焼戻しバラメータA1が、

 $A_1 \le 19.0 \times 10^3$ 

を満足する条件のラフテンパー処理を施して置き 割れ防止等の対策を行つても、強度及び耐 S S C C 性に何ら悪影響が及ぼされず、優れた特性を有す る鋼材が得られることが明らかである。

上述のように、この発明は、直接態入れ処理と通常の再加熱焼入れ処理を組合せて細粒組織を得、優れた強度と耐SSCC性を有する鋼を契現するものであつて、この発明によれば、サワー環境下に存在する深井戸用油井管等として優れた性能を発揮する高強度鋼を、容易に安定して、かつ低コストで製造することが可能となるなど、産業上有用な効果がもたらされるのである。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はシェルタイプ腐食試験片の例を示すもので、第1図向はその正面図、第1図向はその側面図であり、第2図はシェルタイプ腐食試験において試験片を支持治具で支持した状態を示す概略 模式図である。

図面において、

1 … 試験片、 2 … ガラス丸棒、

3…応力付加ポルト。

出願人 住友金属工業株式会社 代理人 篙 田 和 失 ほか1名 第1図

0.70 \* UFL

(a)



(b)

第2図

